

Method for the measurement of the total content of organic carbon and nitrogen in water

Publication number: DE4115425

Publication date: 1992-08-27

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: G01N33/18; G01N33/18; (IPC1-7): G01N21/61;
G01N31/12; G01N33/18

- european: G01N33/18D

Application number: DE19914115425 19910510

Priority number(s): DE19914115425 19910510

Also published as:



EP0512238 (A1)



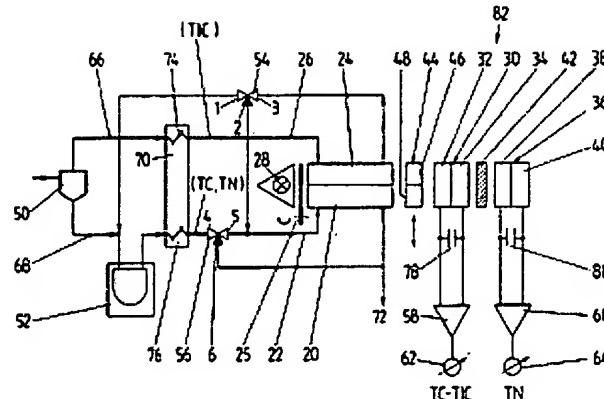
US5292666 (A1)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE4115425

Abstract of corresponding document: US5292666

A method for measuring of the total content of organic carbon and of nitrogen in water. The total organic carbon value is obtained correctly as the sum of the liquid, dissolved, and solid materials of a sample of the water. The device comprises a non-dispersive infrared (NDIR) gas analyzer for the simultaneous measurement of the concentration of the gas components carbon dioxide CO₂ and nitrogen oxide NO. The NDIR gas analyzer includes a phase separator (50), a thermal reactor (52), a double cooler (70), two valves (54, 56), as well as two amplifiers (58, 60) for the pneumatic signals of the receiver detectors (30, 36) with a display (62, 64) for the measured concentrations, total organic carbon and total nitrogen. The sample is split in a phase separator (50) into a gaseous and into a liquid part. The gaseous part, which comprises substantially the inorganic part of the carbon, the total inorganic carbon part in the form of carbon dioxide CO₂ gas, is cooled in a cooler to such an extent that a substantial part its water vapor content is deposited in the cooler by condensation. The dried gaseous part is led as comparison gas through the comparison cuvette. This step serves to compensate the total inorganic carbon part of the sample and to compensate for unavoidable water vapor cross-sensitivities during the measurement of the carbon dioxide CO₂ concentration and of the nitrogen oxide NO concentration.



Data supplied from the [esp@cenet](#) database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

6/22/2006



(2) Patentschrift
(10) DE 41 15 425 C 1

(51) Int. Cl. 5:
G 01 N 33/18
G 01 N 31/12
G 01 N 21/61

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(21) Patentinhaber:

Hartmann & Braun AG, 6000 Frankfurt, DE

(22) Erfinder:

Fabinski, Walter, 6239 Kriftel, DE; Hübschmann, Peter, 6369 Nidderau, DE; Schlau, Peter, 6000 Frankfurt, DE; Wolff, Christian, 6367 Karben, DE

(23) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE-AS 22 60 295
DE 39 37 141 A1
DE 39 09 240 A1
DE 28 11 135 A1
DE 26 21 616 A1
DE 24 58 143 A1
DE-OS 23 22 293
EP 01 50 923 B1

F. Ehrenberger, Zur Bestimmung von Sauerstoffbedarfs- und Kohlenstoffkennzahlen in der Wasserqualitätsbestimmung, GIT Fachz. Lab., 23. Jg. 8/79, S. 738-747;

(24) Verfahren zur Messung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff und an Stickstoff in Wasser

(25) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff (TOC) und an Stickstoff (TN) in Wasser. Der TOC-Wert wird korrekt als Summe der flüssigen, gelösten und festen Stoffe einer Probe des Wassers ermittelt. Das Verfahren arbeitet mit einem NDIR-Gasanalysator zur gleichzeitigen Messung der Konzentration der Gaskomponenten CO₂ und NO mit einem Phasentrenner T, einem thermischen Reaktor OX, einem Kühler K, zwei Ventilen MV1 und MV2 sowie zwei Verstärkern A1 und A2 für die pneumatischen Signale der Empfänger E1 und E2 mit einer Anzeige für die gemessenen Konzentrationen TOC und TN. Die Probe wird im Phasentrenner aufgespalten in einen gasförmigen und in einen flüssigen Teil. Der gasförmige Teil, der im wesentlichen den anorganischen Anteil an Kohlenstoff, den TIC-Anteil, enthält in der Form von CO₂-Gas, wird in einem Kühler so weit abgekühlt, daß sich ein wesentlicher Anteil seines Wasserdampfgehaltes im Kühler durch Kondensation abscheidet. Der getrocknete gasförmige Teil wird als Vergleichsgas über die Vergleichsküvette geleitet. Diese Maßnahme dient dazu, den TIC-Anteil der Probe zu kompensieren und die nicht zu vermeidende Wasserdampf-Querempfindlichkeit bei der Messung der CO₂- und der NO-Konzentration zu kompensieren. Der aus der Vergleichsküvette austretende gasförmige Teil wird dem flüssigen Teil der Probe wieder vollständig zugeführt und mit diesem in einem thermischen Reaktor oxidiert. Die dabei entstehende Gasprobe

DE 41 15 425 C 1

BEST AVAILABLE COPY

2
DE 41 15 425 C 1

Beschreibung

Verfahren zur Messung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff und an Stickstoff in Wasser.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Messung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff und an Stickstoff in Wasser nach dem Oberbegriff des Anspruches 1.

Im folgenden bedeutet,

TOC (Total Organic Carbon) der gesamte im Meßwasser vorhandene Kohlenstoff in Form von organischen Verbindungen;

TN (Total Nitrogen) der gesamte im Meßwasser vorhandene Stickstoff;

TIC (Total Inorganic Carbon) der gesamte im Meßwasser vorhandene Kohlenstoff in Form von anorganischen Verbindungen;

TC (Total Carbon) der gesamte im Wasser vorhandene Kohlenstoff.

Der organische Anteil von Kohlenstoff TOC ist ein Sauerstoffzehrer und damit interessant für die Beurteilung von Wässern. Die Grundlage für die Bestimmung des TOC-Wertes ist in der DIN 38 409 (H) festgelegt. Häufig wird in der Praxis an Stelle des korrekten Wertes nur ein Teil, nämlich der des gelösten TOC-Anteils erfaßt. Im Wasser können häufig auch flüchtige organische Bestandteile vorhanden sein, die bei der Trennung der Probe von anorganischen Bestandteilen verlorengehen. Damit wird der TOC-Wert nicht vollständig erfaßt.

Neben dem TOC-Wert ist der Anteil von gebundenem Stickstoff TN interessant; er erlaubt eine Aussage zur Belastung der Wässer mit Stickstoffverbindungen aus natürlichen und industriellen Emittenten. Ein Vorschlag zur Messung ist in dem DIN-Entwurf 38 409 Teil 27 niedergelegt.

TOC-Bestimmungen sind bekannt. Man mißt TC und TIC und berechnet durch Differenzbildung TOC; (DE-OS 28 11 135, DE-OS 24 58 143, DE-AS 22 60 295, DE-OS 23 22 293, EP-PS 01 50 923).

In der DE-OS 39 09 240 ist ein Verfahren zum kontinuierlichen und quantitativen Bestimmen von organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen in Wasser beschrieben, bei dem das zu untersuchende Wasser in einem Ausgasegefäß angesäuert wird. Durch das Wasser im Ausgasegefäß wird ein Transport-Gasstrom geleitet. Wasser und Transportgas gelangen aus dem Ausgasegefäß in einen Zersetzungreaktor. Der CO₂-Gehalt des Transportgases wird hinter dem Ausgussegefäß oder hinter dem Zersetzungreaktor bestimmt. Die Anteile an organischen und anorganischen C-Verbindungen werden getrennt voneinander oder als Summe bestimmt.

In dem Aufsatz von F. Ehrenberger, "Zur Bestimmung von Sauerstoffbedarfs- und Kohlenstoff-Kennzahlen in der Wasserqualitätsbestimmung", GIT Fachz. Lab. 23. Jg. 8/79, S. 738 – 747, werden verschiedene Methoden zur TOC-Bestimmung beschrieben, die auf der naßchemischen oder thermischen Umsetzung der organischen Inhaltsstoffe und der quantitativen Oxidation des organisch gebundenen Kohlenstoffes zu Kohlendioxid beruhen. Der CO₂-Gehalt wird auf chemischem oder physikalischem Wege bestimmt. Die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff sehen die beschriebenen Methoden nicht vor.

Im Einzelfall wird einer TOC-Messung eine TN-Zusatzmessung durch Bestellung eines entsprechenden Analysators hinzugefügt, was aufwendig ist und unerwünschte Verzugszeiten der Anzeige schafft (DE-OS

26 21 616). Die Kalibrierung erfolgt häufig von Hand mit einem hochreinem Nullwasser für die Nullpunkt-Einstellung und mit einer Prüflösung für die Empfindlichkeit. Es werden auch prinzipbedingte Meßfehler in Kauf genommen: so treten Abweichungen von der vorgegebenen Empfindlichkeit auf, wenn sich eine CO₂-Grundlast verändert.

In der DE-OS 39 37 141 ist ein NDIR-Gasanalysator zur gleichzeitigen Messung der Konzentration mehrerer Komponenten einer Gasprobe beschrieben, der zur Bestimmung der beiden Gaskomponenten Kohlendioxid und Stickoxid geeignet ist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur gleichzeitigen Messung des TOC- und des TN-Gehaltes im Wasser anzugeben, welches die gelösten wie auch die flüchtigen Bestandteile erfaßt, die Nullpunktverschiebungen und Empfindlichkeitsänderungen auf Grund von CO₂-Änderungen bei der TOC-Messung sowie Querempfindlichkeiten gegenüber Wasserdampfanteilen bei der TN-Messung berücksichtigt und eine NullpunktKalibrierung ohne Nullwasser ermöglicht.

Die gestellte Aufgabe wird durch die im Anspruch 1 angegebenen Maßnahmen gelöst. Eine Probe des zu untersuchenden Wassers wird in einem Phasentrenner, auch Stripper genannt, aufgespalten in einen gasförmigen und in einen flüssigen Teil. Der gasförmige Teil, der im wesentlichen den anorganischen Anteil an Kohlenstoff enthält, den TIC-Anteil, in der Form von CO₂-Gas und teilweise auch Kohlenstoffanteile in der Form von leicht flüchtigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen, wird in einem Kühler auf etwa +4°C so weit abgekühlt, daß ein überwiegender Anteil seines Wasserdampfgehaltes im Kühler durch Kondensation abgeschieden wird. Der so getrocknete gasförmige Teil gelangt als Vergleichsgas in die Vergleichsküvette eines nach dem Stoffvergleich arbeitenden NDIR-Gasanalysators. Diese Maßnahme dient dazu, den TIC-Anteil der Probe zu kompensieren und die nicht zu vermeidende Wasserdampf-Querempfindlichkeit bei der Messung der CO₂- und der NO-Konzentration zu kompensieren. Der aus der Vergleichsküvette austretende gasförmige Teil wird dem flüssigen Teil der Probe wieder vollständig zugeführt und mit diesem zusammen in einem thermischen Reaktor oxidiert. Die Oxidation der Probe erfolgt sowohl für den flüchtigen als auch für den im Wasser gelösten Kohlenstoffanteil zu CO₂ und für den Stickstoffanteil zu NO.

Der so gewonnenen Gasprobe, die den gesamten Kohlenstoffanteil und den gesamten Stickstoffanteil der Probe enthält, wird in dem Kühler durch Kondensation bei der gleichen Temperatur wie die des Vergleichsgases der Wasserdampf entzogen und als Meßgas der Meßküvette des NDIR-Gasanalysators zugeführt. Im ersten, auf CO₂ sensibilisierten Empfänger entsteht ein pneumatisches Signal, welches dem Konzentrationswert TC minus TIC und damit dem gesuchten TOC-Wert entspricht. Im nachfolgenden, auf Stickstoff sensibilisierten Empfänger entsteht ein pneumatisches Signal, welches der Differenz aus dem wasserdampfbeladenen Stickoxid-Anteil des Meßgases und dem Wasserdampfanteil des Vergleichsgases, also dem gesuchten Stickstoffanteil TN in der Probe entspricht.

Zum Abgleich des Nullpunktes und der Empfindlichkeit des Analysators wird die dem Phasentrenner entnommene Gasprobe sowohl durch den Meß- als auch durch den Vergleichskanal geleitet. Mit dieser Einstellung werden Nullpunktverschiebungen der den Emp-

fängern nachgeschalteten Verstärker auf Grund von CO₂-Offsetänderungen oder die Querempfindlichkeit auslösende H₂O-Anteile wie auch Alterungen und Verschmutzungen des Gasanalysators abgeglichen. Durch Einschieben einer Kalibrierküvette in den Strahlengang zwischen den Küvetten und den Empfängern wird schließlich der Endpunkt der beiden Verstärker auf die Konzentrationswerte eingestellt, die durch die in der Kalibrierküvette eingeschlossenen Prüfgase vorgegeben sind.

Diese Abgleichmethode gewährleistet, daß auch kleine Meßbereiche mit ausreichender Stabilität realisierbar sind; sie kann zudem unter Verzicht auf externe Prüfgase aus Vorratsflaschen durchgeführt werden.

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird anhand eines in der Zeichnung dargestellten Blockschaltbildes näher erläutert.

Die Vorrichtung besteht aus einem bekannten NDIR-Gasanalysator zur gleichzeitigen Messung der Konzentration der Gaskomponenten CO₂ und NO mit zwei nebeneinanderliegenden Küvetten, der Meßküvette MK für das Meßgas M und der Vergleichsküvette VK für das Vergleichsgas V. Die Küvetten MK und VK werden von modulierten Lichtstrahlen eines Infrarotstrahlers IR durchstrahlt, die nach teilweiser Absorption in den Küvetten auf pneumatische Empfänger E1 und E2 fallen. Die Empfänger weisen zwei in Strahlungsrichtung hintereinander angeordnete Kammern auf, die jeweils mit einer der zu bestimmenden Komponente der Gasprobe gefüllt sind, und zwar Empfänger E1 mit der Komponente CO₂ und Empfänger E2 mit der Komponente NO.

Zwischen den Empfängern E1 und E2 ist ein Filter F angeordnet, welches für die Lichtstrahlen im Bereich der Strahlungsabsorption der Komponente NO der Gasprobe transparent ist. Außerdem ist in den Strahlengang zwischen den Küvetten VK, MK und dem ersten Empfänger E1 eine Kalibrierküvette CAL mit zwei nebeneinanderliegenden Kammern einschiebar. Ihre Kammern sind gefüllt mit einem Kalibriergas, beispielsweise mit CO₂ und NO im Meßstrahlengang und mit absorptionsneutralem Stickstoff N₂ im Vergleichsstrahlengang zur Einstellung der Empfindlichkeit des Gasanalysators für die zu messenden Gaskomponenten CO₂ und NO.

Die Vorrichtung besteht ferner aus einem Phasentrenner T, einem thermischen Reaktor OX, einem Kühler K, zwei Ventilen MV1 und MV2 sowie zwei Verstärkern A1 und A2 für die pneumatischen Signale der Empfänger E1 und E2 mit einer Anzeige für die gemessenen Konzentrationen TC – TIC und TN.

Eine Probe des zu untersuchenden Wassers gelangt in den Phasentrenner T, welcher den anorganischen Kohlenstoffanteil TIC von der Probe trennt, in CO₂-Gas umsetzt und über die Leitung L1 dem Kühler K zuführt. Hier wird die Hauptmenge des Wasserdampfes aus dem CO₂-Gas durch Kondensation entfernt. Das derart bei etwa 4°C getrocknete CO₂-Gas gelangt als Vergleichsgas V in die Vergleichsküvette VK, durchströmt diese und gelangt von dort über das nicht aktivierte Ventil MV1 in den thermischen Reaktor OX, wo es zusammen mit dem aus dem Phasentrenner T über die Leitung L2 eingespeisten flüssigen Teil der Probe oxidiert wird zu CO₂ und NO. Das gasförmige Oxidationsprodukt, die Gasprobe, enthält den gesamten Kohlenstoff- und Stickstoffanteil der wässrigen Probe. Im Kühler K wird der Gasprobe durch Kondensation bei der gleichen Temperatur von etwa 4°C der wesentliche Teil des

Wasserdampfes entzogen. Die getrocknete Gasprobe gelangt über das nicht aktivierte Ventil MV2 als Meßgas M in die Meßkümmere M des Gasanalysators.

Da das Vergleichsgas CO₂ enthält, dessen Konzentration dem aktuellen anorganischen Kohlenstoffanteil TIC der Probe entspricht, entsteht im ersten für CO₂ empfindlichen Empfänger E1 ein pneumatisches Signal, welches der Differenz aus dem Konzentrationswert für TC minus dem Konzentrationswert für TIC entspricht. Dieser Differenzwert TC – TIC wird über den Verstärker A1 zur Anzeige gebracht. Gleichzeitig entsteht im Empfänger E2 ein pneumatisches Signal, welches dem Konzentrationswert des gesuchten Stickstoffanteiles TN entspricht.

Die bei der Messung von NO auftretenden Querempfindlichkeiten gegenüber Wasserdampf lassen sich nur teilweise durch Kondensation der Gase im vorgeschalteten Kühler K beseitigen. Mit der Maßnahme, das Meßgas M und das Vergleichsgas V gleichzeitig über denselben Kühler zu leiten und bei der gleichen Temperatur abzukühlen, gelingt es, Meß- und Vergleichsgas auf den gleich niedrigen Wasserdampfgehalt einzustellen, so daß sich die in beiden Küvetten auftretenden Querempfindlichkeiten kompensieren und das pneumatische Signal im Empfänger E2 dem unverfälschten NO-Konzentrationswert der Gasprobe entspricht.

Der Nullpunkt und die Empfindlichkeiten der Meßvorrichtung sind verschiedenen Einflüssen unterworfen. Dazu gehören Alterungen und Wasserdampf-Querempfindlichkeiten des Gasanalysators sowie einem durch das Meßprinzip mit strömendem Vergleichsgas bedingten Empfindlichkeitseinfluß durch den anorganischen CO₂-Anteil. Letzterer kann die Empfindlichkeit je nach Konzentration bis zu einigen 100% beeinflussen. Um diese Einflußeffekte zu eliminieren, wird die Meßvorrichtung in vorgegebenen Zeitintervallen wie folgt abgeglichen:

Die dem Phasentrenner T entnommene Gasprobe wird über die Leitung L1 und einen Kühlweg des Kühlers K der Vergleichsküvette VK und durch Aktivierung der Ventile MV1 und MV2 der Meßküvette MK und dem Ablaß zugeführt. Das Ventil MV2 kann auch vor dem Kühler K geschaltet werden so, daß die Gasprobe noch über den Kühlweg des Kühlers fließt. Mit dieser Einstellung werden die den Nullpunkt verändernden Einflüsse mit Hilfe elektronischer Mittel in den Verstärkern A1 und A2 abgeglichen. Danach wird die Kalibrierküvette CAL in den Strahlengang zwischen den Küvetten VK und MK und den Empfängern E1 und E2 geschoben und die Empfindlichkeit für den CO₂- und den NO-Kanal entsprechend der in der Kalibrierküvette CAL befindlichen Kalibriergase eingestellt. Diese Einstellung berücksichtigt neben Gerätealterungen und Verschmutzungen auch den Einfluß der aktuellen anorganischen CO₂-Konzentration und zeigt den TOC-Wert der Probe als Summe aus den flüchtigen, gelösten und festen Stoffen korrekt an. Vorteilhaft ist, daß keine Nullflüssigkeit oder Prüfgas für diese Abgleichmaßnahme benötigt wird.

Außer dem oben beschriebenen Vorgang zur Justierung der Meßvorrichtung ist noch eine Kalibrierung der Gesamtmeßeinrichtung durchzuführen. Hierbei werden auch Module wie Pumpen berücksichtigt. Diese Kalibrierung wird ohne Nullflüssigkeit durchgeführt. Die Kalibrierung des Nullpunktes und der Empfindlichkeit erfolgt mit einer Kalibrierflüssigkeit, die eine bekannte Konzentration an organischem Kohlenstoff und an Stickstoffverbindungen enthält. Sie wird als Probe dem

Phasentrenner T zugeführt. In einem ersten Schritt wird der Nullpunkt und die Empfindlichkeit der Vorrichtung nach der oben beschriebenen Justierung durch Aktivierung der Ventile MV1 und MV2 eingestellt. In einem zweiten Schritt werden diese Ventile deaktiviert. Die Empfänger E1 und E2 liefern jeweils ein pneumatisches Signal, welches der bekannten Konzentration an organischem Kohlenstoff und an Stickstoffverbindungen entspricht. Mit den so erzeugten Signalen wird die Empfindlichkeit der nachgeschalteten Verstärker A1 und A2 mit elektronischen Mitteln eingestellt. Nach Abschluß des Kalibrierorganges wird die Vorrichtung wieder auf den Meßbetrieb zur Messung der dem zu untersuchenden Wasser entnommenen Proben zurückgestellt. Dieser Vorgang kann mit nicht dargestellten Ventilen per Hand oder automatisch ausgeführt werden.

Unmittelbar an die Kalibrierung der Meßvorrichtung kann sich ein Abgleichsvorgang mit der Probe des Wassers, wie oben beschrieben, anschließen, um den Bezug zum organischen CO₂-Gehalt der Probe herzustellen.

Es ist zweckmäßig, den Abgleichsvorgang häufiger, beispielsweise alle zwei bis zwölf Stunden durchzuführen, während der Kalibervorgang mit der Kalibriflüssigkeit je nach Meßbedingungen nur alle 2 bis 24 Tage oder in noch längeren Zeitintervallen durchgeführt werden sollte.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Messung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff (TOC) und an Stickstoff (TN) in Wasser

- durch Verdampfen einer dem Wasser entnommenen Probe und Oxydieren des organischen Kohlenstoffes zu Kohlendioxid und des Stickstoffes zu Stickoxid in einem thermischen Reaktor, wobei die Messung auf der Grundlage der aus der Probe gebildeten Gasprobe aus Kohlendioxid (CO₂) und Stickoxid (NO) vorgenommen wird,
- unter Verwendung eines NDIR-Gasanalysators zur gleichzeitigen Messung der Gaskomponenten Kohlendioxid und Stickoxid
- mit zwei nebeneinanderliegenden Küvetten, denen die Gasprobe bzw. ein Vergleichsgas zugeführt werden und die von modulierten Lichtstrahlen eines Infrarotstrahlers durchdrungen werden,
- die Lichtstrahlen nach teilweiser Absorption in den Küvetten auf hinter den Küvetten angeordnete pneumatische Empfänger fallen, jeder der Empfänger zwei in Strahlungsrichtung hintereinander angeordnete Kammern aufweisen, welche beide jeweils mit derselben zu bestimmenden Komponente der Gasprobe gefüllt sind,
- zwischen den Empfängern ein StrahlungsfILTER eingesetzt ist, welches für die Lichtstrahlen im Bereich der Strahlungsabsorption der Komponente Stickoxid (NO) der Gasprobe transparent ist und
- mit einer Kalibirküvette mit zwei Kammern, die in den Strahlengang zwischen die Küvetten und die Empfänger geschoben werden und die gefüllt sind mit einem Kalibriegas, vorzugsweise CO₂ und NO, im Meßstrahlengang und einem neutralen Gas, vorzugsweise N₂, im Vergleichsstrahlengang zur Einstellung

der Empfindlichkeit des Gasanalysators für die zu messenden Gaskomponenten (CO₂, NO) dadurch gekennzeichnet, daß

- als Vergleichsgas (V) der mit Hilfe eines Phasentrenners (T) aus der Probe abgeschiedene und über einen Kühler (K) mit Wasserdampf beladene anorganische Kohlendioxidanteil der Gasprobe dient,
- das Vergleichsgas (V) nach Durchlaufen der Vergleichsküvette (VK) der zu verdampfenden und zu oxidierenden Probe zugeführt wird,
- die in der Probe vorhandenen Kohlenstoff- und Stickstoffanteile im thermischen Reaktor (OX) oxidiert werden, die dabei entstehende Gasprobe über den Kühler (K) mit Wasserdampf der gleichen Temperatur wie die des Vergleichsgases (V) beladen und als Meßgas (M) der Meßküvette (MK) zugeführt wird, wobei das Meßgas (M) den gesamten Kohlendioxidanteil und den gesamten Stickoxidanteil der Gasprobe beinhaltet,
- das im ersten Empfänger (E1) entstehende pneumatische Signal, welches der Differenz aus dem gesamten Kohlenstoffanteil (TC) und dem anorganischen Kohlenstoffanteil (TIC) und somit dem organischen Kohlenstoffanteil (TOC) der Probe entspricht, mit einem ersten elektrischen Verstärker (A1) gemessen wird,
- das im zweiten, auf Stickoxid sensibilisierten Empfänger (E2) entstehende pneumatische Signal, welches der Differenz aus dem wasser dampfbeladenen Stickoxidanteil des Meßgases (M) und dem Wasserdampfanteil des Vergleichsgases (V) und somit dem Stickstoffanteil (TN) der Probe entspricht, mit einem zweiten elektrischen Verstärker (A2) gemessen wird,
- zur Berücksichtigung des anorganischen Kohlendioxidanteils, der als störender Untergrund in der Probe vorhanden ist, das Vergleichsgas (V) mit dem aktuellen anorganischen Kohlendioxidanteil gleichzeitig durch die Meß- (MK) und die Vergleichsküvette (VK) geleitet wird, wobei in einem ersten Schritt der Nullpunkt des NDIR-Gasanalysators für den TOC-Wert und den TN-Wert eingestellt wird und in einem zweiten Schritt die Kalibirküvette (CAL) in den Strahlengang geschoben wird und die Empfindlichkeit des ersten Verstärkers (A1) bei der vorhandenen anorganischen Kohlendioxatkonzentration und gleichzeitig die Empfindlichkeit des zweiten Verstärkers (A2) für die Stickoxidkonzentration eingestellt wird und
- nach Beendigung der Einstellvorgänge für den Nullpunkt und für die Empfindlichkeit des Meßgas (M) der Meßkammer (MK) und das Vergleichsgas (V) der Vergleichskammer (VK) zugeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur kontinuierlichen Berücksichtigung des anorganischen Kohlendioxidanteils in der Gasprobe die Schritte zur Einstellung des Nullpunktes und der Empfindlichkeit des Gasanalysators in vorgegebenen zeitlichen Abständen wiederholt werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- bei Betätigung eines ersten Ventils (MV1) in der Rückleitung von der Vergleichskammer (VK) zu dem thermischen Reaktor (OX) ist, eine Verbindung zur Meßküvette (MV) hergestellt wird, so daß das Vergleichsgas (V) durch die Vergleichsküvette (VK) und durch die Meßküvette (MK) strömt.
- bei Betätigung eines zweiten Ventils (MV2) in der Zuleitung des Meßgases (M) zur Meßküvette (MV) vor oder hinter dem Kühler (K) einen Ablauf des Meßgases (M) aus dem Reaktor (OX) geschaffen wird und
- die Betätigung der Ventile (MV1, MV2) während der Einstellung des Nullpunktes und der Empfindlichkeit des Gasanalysators erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 mit einer Kalibrierflüssigkeit mit Inhaltsstoffen für TOC und TN als Probe zur Kalibrierung der gesamten Vorrichtung, gekennzeichnet durch die folgenden Kalibrierschritte

- Einstellung des Nullpunktes und der Empfindlichkeit der Verstärker (A1, A2) entsprechend den letzten beiden Merkmalen des Anspruches 1 und
- Deaktivierung der Ventile (MV1, MV2) und Einstellung der Empfindlichkeit der Verstärker (A1, A2) auf die durch die Kalibrierflüssigkeit vorgegebenen Konzentrationswerte für TOC und TN.

30

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

35

40

45

50

55

60

65

